

**Heat interchanging process and reactor therefor****Patent number:** DE3414717**Also published as:****Publication date:** 1985-10-31 US4732918 (A1)**Inventor:** LOHMUELLER REINER DIPL ING DR (DE); LAHNE ULRICH DIPL ING (DE); HEISEL MICHAEL DR ING (DE); SCHNEIDER HELMUT (DE); RAAB MARKUS DR ING (DE); HOEBEL KARL (DE)**Applicant:** LINDE AG (DE)**Classification:****- international:** B01J8/02; B01J19/00; C01B3/16; C07C1/02**- european:** B01J8/02D2; B01J8/02H; C07C1/02; F28D7/02D**Application number:** DE19843414717 19840418**Priority number(s):** DE19843414717 19840418**Report a data error here**

Abstract not available for DE3414717

Abstract of corresponding document: **US4732918**

For conducting exothermic catalytic reactions, e.g., production of methane from CO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>, a reactor is cooled internally by indirect heat exchange with a single heat exchanger provided in the reactor feed inlet region with a gradually increasing surface intensity (defined as the product of the overall coefficient of thermal conductivity, (h), of the tube wall times the cooling surface density, m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) reaching a maximum intensity at a central zone of the heat exchanger where the preponderant cooling occurs. A zone of gradually decreasing cooling surface intensity may also be provided at the outlet end of the reactor, and uncooled adiabatic zones may be incorporated in the zones immediate the inlet and outlet ends of the reactor.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 34 14 717 C 2**

⑯ Int. Cl. 5:  
**B01J 8/02**  
B 01 J 19/00  
C 10 K 3/00  
C 07 C 1/02

⑯ Aktenzeichen: P 34 14 717.9-41  
⑯ Anmeldetag: 18. 4. 84  
⑯ Offenlegungstag: 31. 10. 85  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 27. 5. 92

**DE 34 14 717 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑯ Erfinder:  
Lohmüller, Reiner, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Lahne, Ulrich,  
Dipl.-Ing.; Heisel, Michael, Dr.-Ing., 8000 München,  
DE; Schneider, Helmut, 8022 Grünwald, DE; Raab,  
Markus, Dr.-Ing., 8034 Germering, DE; Höbel, Karl,  
8192 Geretsried, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 31 36 589 A1  
US 43 39 413

⑯ Verfahren und Reaktor zur Durchführung exothermer katalytischer Reaktionen

**DE 34 14 717 C 2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung exothermer, katalytisch beschleunigter Reaktionen in einem Reaktor mit einer Katalysatorschüttung, die durch indirekten Wärmetausch mit einem im Kreuzgegenstrom durch die Katalysatorschüttung geführten Kühlmittel gekühlt wird, wobei ein einziger Wärmetauscher vorgesehen und die Kühlflächendichte über die Reaktionsstrecke variiert wird. Außerdem betrifft die Erfindung einen zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor.

Bei einem aus der DE-OS 28 48 014 bekannten Reaktor sind in axialem Versetzung zwei Rohrbündelwärmetauscher innerhalb einer Katalysatorschüttung vorgesehen, die unabhängig voneinander mit Kühlmittel beaufschlagt werden können, wodurch eine flexible Beeinflussung der Temperatur über die Länge der Katalysatorschüttung erreicht werden soll. Als zusätzliche Maßnahme ist bei diesem Reaktor vorgesehen, daß innerhalb der Katalysatorschüttung Zuführungsrohre für Reaktionsgemische vorgesehen sind. Es handelt sich hierbei um eine sogenannte Kaltgas-Einquenchung, die eine zusätzliche Kühlmaßnahme darstellt und die Ausbildung unzulässig hoher Temperaturspitzen in der Katalysatorschüttung vermeiden soll. Der bekannte Reaktor weist somit drei mehr oder weniger unabhängig voneinander regelbare Kühlssysteme auf, die zwar einen hohen Grad an Flexibilität gewährleisten, aber in nachteiliger Weise einen sehr hohen Konstruktions- und Regelungs-Aufwand erfordern.

Aus der DE-OS 31 36 589 ist ein Mischer bzw. Reaktor zur Durchführung exothermer Reaktionen, insbesondere exothermer Polymerisationsreaktionen, bekannt, bei welchem der Produktstrom im sog. Kreuzgegenstrom gekühlt wird. Hierzu befinden sich im Reaktorinneren Wärmetauscherschlangen, die mit zunehmendem Wendeldurchmesser, jeweils abwechselnd links- bzw. rechtsdrehend mit gleicher Ganghöhe auf ein Kernrohr gewickelt sind. Zur Abführung der bei der exothermen Reaktion entstehenden Wärme wird über eine gemeinsame Zuführung Kühlmittel in die Wärmetauscherschlangen eingespeist und in Gegenrichtung zum Produktgasstrom durch den Reaktor geleitet. Aufgrund der großen Zahl von Wärmetauscherschlangen wird zwar eine relativ große Fläche für den Wärmetausch bereitgestellt, aber die Kühlwirkung ist aufgrund des gleichmäßigen Aufbaus des Wärmetauschers über die gesamte Reaktionsstrecke nicht variierbar.

In der US-PS 43 39 413 ist ein Reaktor zur Durchführung exothermer, katalytischer Reaktionen beschrieben. Zur Abführung der Reaktionswärme aus dem Katalysatorbett wird dieses durch einen gewickelten Rohrbündelwärmetauscher im Kreuzgegenstrom gekühlt. Um die Temperaturverteilung entlang des Reaktionsweges zu steuern, wird vorgeschlagen, die Steighöhe der Wicklung entlang des Strömungsweges des Synthesegases kontinuierlich zu erhöhen. Ein weiterer Vorschlag lautet dahingehend, die Steighöhe zum Austrittsende hin wieder zu verringern, bzw. mehrere alternierende Abschnitte von kontinuierlich gesteigerter und verminderter Wickelhöhe vorzusehen. Besonders die erste Variante hat den Nachteil, daß die maximale Kühlflächendichte an der Eintrittszone des Katalysators vorliegt, wodurch ein optimales Anspringen der Reaktion verhindert wird. Des weiteren führt die kontinuierlich abnehmende Kühlflächendichte im Mittelteil der Katalysatorschüttung zu einem unzureichenden Wärmeabtrans-

port.

Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art sowie einen zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor so zu entwickeln, daß mit relativ wenig Aufwand eine sicher beherrschbare Verfahrensführung gewährleistet wird.

Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß die Kühlung mittels eines einzigen Wärmetauschers erfolgt, der keine einheitliche Kühlflächendichte aufweist, sondern so ausgestaltet ist, daß im Eintrittsbereich des Reaktors eine verminderte Kühlung erfolgt. Diese verminderte Kühlung hat zur Folge, daß die Reaktionstemperatur innerhalb der Katalysatorschüttung im Eintrittsbereich des Reaktors schneller ansteigt als bei maximaler Kühlung der Katalysatorschüttung bis zum Austrittsende hin. Im Einzelfall ist dabei selbstverständlich darauf zu achten, daß die jeweils zulässigen Höchsttemperaturen, die von der Art der durchzuführenden Reaktion, den Katalysatoreigenschaften und gegebenenfalls weiterer Parameter abhängen können, nicht überschritten werden. Ein Vorteil des raschen Temperaturanstiegs im Eintrittsbereich des Reaktors ist insbesondere darin zu sehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch vergrößert wird und somit letztendlich weniger Katalysatorvolumen benötigt wird.

Der Bereich zunehmender Kühlflächendichte im Eintrittsbereich des Reaktors liegt vorzugsweise zwischen 5 und 50%, insbesondere zwischen 10 und 20% der Länge der gekühlten Katalysatorschüttung. Selbstverständlich richtet sich der konkrete Wert im Einzelfall wieder nach der Art der durchzuführenden Reaktion sowie der dabei vorliegenden speziellen Verfahrensbedingungen.

Gemäß der Erfindung ist weiterhin vorgesehen, daß im Austrittsbereich der Katalysatorschüttung eine Abnahme der Kühlflächendichte erfolgt. Die verminderte Kühlung im Austrittsbereich des Reaktors bewirkt gegenüber einer gleichbleibenden Kühlung bis zum Austrittsende eine Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches und damit wiederum einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Verfahrensführung ist vorteilhaft, weil die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der gekühlten Katalysatorzone zum Austrittsende des Reaktors hin stark abnimmt. Der nicht reagierte Anteil der Reaktionsteilnehmer kann dann nämlich bei ansteigender Temperatur bis zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts günstiger abreagieren als bei maximaler Kühlung, d. h. bei gleichbleibender Kühlung wäre eine höhere Verweilzeit der Reaktionsteilnehmer und somit ein größeres Reaktorvolumen erforderlich.

Die Erhöhung der Austrittstemperatur aus dem Reaktor durch verminderte Kühlung des Austrittsbereichs hat in der Regel auch noch einen weiteren verfahrenstechnischen Vorteil. Üblicherweise wird aus dem heißen Reaktionsprodukt durch indirekten Wärmetausch ein möglichst hoher Anteil der darin enthaltenen Wärme zurückgewonnen. Bei Anstieg der Austrittstemperatur kann daher ein kleinerer Wärmetauscher für diesen Wärmetausch vorgesehen werden.

Gemäß der Erfindung wird der bereits dargestellte Effekt der Temperaturlösung im Eintritts- sowie im Austrittsbereich des Reaktors noch dadurch verstärkt, daß den vermindert gekühlten Zonen der Katalysatorschüttung noch eine ungekühlte, adiabatisch betriebene Katalysatorzone nachfolgt (Austrittsbereich).

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich insbesondere für die Methanisierung eines Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegases, für die Kohlenmonoxid-Konvertierung und für weitere Reaktionen mit vergleichbarer Exothermie anwenden.

Aus den oben stehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß das wesentliche Merkmal der Erfindung darin besteht, daß die Eintritts- bzw. Austrittsbereiche der Katalysatorschüttung einer verminderten Kühlung unterzogen werden. Da die abnehmende Kühlwirkung und nicht die veränderliche Kühlflächendichte das primär entscheidende Merkmal ist, soll auf Verfahrensvarianten, bei denen bei gleichbleibender Kühlflächendichte aufgrund von Isolierungen, Übergang auf andere Wärmetauschermaterialien oder andere Manipulationen in diesen Bereichen verringerte Wärmeübergänge erzielt werden, im Sinne der Erfindung als Varianten mit verminderter Kühlflächendichte verstanden werden.

Ein für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeigneter Reaktor enthält ein im wesentlichen vertikal angeordnetes Reaktorgehäuse, das ein im wesentlichen in axialer Richtung von einem Reaktionsgemisch zu durchströmende Katalysatorschüttung enthält, in die ein einziger axial ausgerichteter gewickelter Rohrbündel-Wärmetauscher eingebettet ist, der zumindest in seinem mittleren Bereich durch gleichförmige Anordnung der Wicklung der Wärmetauscherrohre eine maximale konstante Kühlflächendichte aufweist und dessen in den Eintrittsbereich des Reaktors reichendes Ende zu diesem Ende hin eine abnehmende Kühlflächendichte aufweist, wozu die Wärmetauscherrohre mit zunehmender Wicklungs-Steighöhe in diesen Bereich der Katalysatorschüttung angeordnet sind.

Gemäß der Erfindung wird der Reaktor dadurch weiter ausgestaltet, daß das dem Austrittsbereich des Reaktors zugewandte Ende des Wärmetauschers eine abnehmende Kühlflächendichte aufweist, wozu die Wärmetauscherrohre mit zunehmender Wicklungs-Steighöhe in diesem Bereich der Katalysatorschüttung angebracht sind.

Der den mittleren Teil des Wärmetauschers bildende Bereich konstanter Kühlflächendichte erstreckt sich in der Regel über 40 bis 95%, vorzugsweise zwischen 60 und 85% der Länge des Wärmetauschers, während im Eintrittsbereich die Kühlflächendichte zwischen 5 und 30%, vorzugsweise zwischen 10 und 20% der Länge der gekühlten Katalysatorschüttung liegt.

In einer günstigen konstruktiven Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Reaktors ist der Wärmetauscher auf ein Kernrohr gewickelt, über das Kühlmittel zu den Wärmetauscherrohren geleitet wird. Das eine Ende des Kernrohrs wird dabei zweckmäßigerweise über eine gegen die Katalysatorschüttung geschlossene Umlenkammer mit einem ersten Rohrboden versehen, in den die Wärmetauscherrohre einmünden. Diese konstruktive Ausgestaltung ermöglicht es, die Zufuhr sowie die Entnahme von Kühlmittel von einem einzigen Ende des Reaktors aus vorzunehmen. Das von der Umlenkammer über den ersten Rohrboden in die Wärmetauscherrohre geleitete Kühlmittel wird am Austrittsende des Wärmetauschers zweckmäßigerweise wieder über einen am Kernrohr befestigten zweiten Rohrboden gesammelt und über eine zentrale Abzugsleitung aus dem Reaktor abgezogen. Die Rohrböden können dabei in üblicher Form in ebener Ausführung vorgesehen sein oder auch eine gewölbte Form haben, was unter Umständen für die Einführung der Kühlrohre in den Rohr-

boden oder aus drucktechnischen Gründen günstiger sein kann.

In günstiger Weiterbildung des erfindungsgemäßen Reaktors weisen die Rohrböden einen geringeren Durchmesser auf als der Rohrbündelwärmetauscher. Besonders günstig ist es, wenn der Durchmesser der Rohrböden etwa dem Innendurchmesser des gewickelten Wärmetauschers entspricht. In einem solchen Fall ist es nämlich ohne weiteres möglich, die Rohrböden innerhalb der Katalysatorschüttung vorzusehen, da das Reaktionsgemisch bzw. das Reaktionsprodukt weitgehend ungehindert an diesem Bauelement vorbeiströmen kann. Weiterhin ist es zweckmäßig, die Wärmetauscherrohre mit im wesentlichen axialer Ausrichtung in die Rohrböden einmünden zu lassen. Dies bedeutet, daß die im mittleren Bereich des Wärmetauschers spiralförmig gewickelten Rohre im Bereich der verminderten Kühlflächendichte eine andere Ausrichtung erfahren und von einer gleichförmigen Schraubenlinienform in eine solche mit veränderter Steigungshöhe und gegebenenfalls 20 abnehmendem Radius übergehen sowie schließlich mit im wesentlichen axialer Ausrichtung enden.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand eines in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 einen erfindungsgemäßen Reaktor,

Fig. 2 den Temperaturverlauf im Reaktor nach Fig. 1 bei einer Methanisierungsreaktion und

Fig. 3 die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Methanisierungsreaktion.

Das Gehäuse des in Fig. 1 dargestellten Reaktors besteht aus zwei Teilen, einer oberen Haube 1 sowie einem mittels einer Flanschverbindung 2 daran anschließbaren, vertikal angeordneten zylindrischen Mantel 3, der unten in eine angeschweißte gewölbte Haube 4 übergeht. Die obere Haube 1 weist als oberen Abschluß einen horizontal angeordneten Deckel 5 auf, der über einen Flansch 6 mit der Haube lösbar verbunden ist. Auf dem Deckel 5 sind Halterungselemente 7 angebracht, so daß beispielsweise mit einem Kran der Deckel 5, der Deckel 5 nebst angeflanschter Haube 1 und der daran befestigten, noch zu beschreibenden Innenkonstruktion des Reaktors, oder auch der gesamte Reaktor bewegt werden kann. Die obere Haube 1 enthält ferner einen oder gegebenenfalls mehrere, über den Umfang der Haube gleichmäßig verteilte Rohrstutzen 8 zur Zuführung von Reaktionsgemisch in den Reaktor und eine Rohrdurchführung für ein Kühlmittel führendes Rohr 9.

Die mit dem zylindrischen Mantel 3 verbundene untere Haube 4 weist einen Rohrstutzen 10 zum Abzug von Reaktionsprodukt, eine siebartige, gasdurchlässige, den Katalysatorraum des Reaktors vom Rohrstutzen 10 abschirmende Konstruktion 11 und mehrere, über den Umfang gleichmäßig verteilte Rohrstutzen 12, 13 auf. Die durch Blindflansche verschließbaren Rohrstutzen 12 und 13 sind für die Entleerung der Katalysatorschüttung vorgesehen. Um eine vollständige Entleerung zu sichern, ist die für Katalysatorteilchen undurchlässige Siebkonstruktion 11 innerhalb des Reaktors in Form eines Kegelstumpfes, dessen Basis in der Nähe der Rohrstutzen 12, 13 liegt, ausgeführt.

Das Reaktorgehäuse kann gegebenenfalls ganz oder teilweise mit einer in der Figur nicht dargestellten Wärmeisolierung versehen sein oder auch als Doppelmantelkonstruktion mit einem katalysatorfreien Ringraum zwischen den beiden Reaktormänteln ausgebildet sein.

Im Reaktor ist ein über ein Halterungselement 14 und

über das mit der Haube 1 verschweißte Kühlrohr 9 an der Haube 1 aufgehängter gewickelter Rohrbündelwärmetauscher enthalten. Die Rohre sind auf ein zentrisch angeordnetes Kernrohr, durch das ein Kühlrohr 15 läuft, gewickelt. Dem Kühlrohr 15 ist am unteren Ende ein Rohrboden 16 aufgesetzt. Eine mit dem Rohrboden 16 verschweißte gewölbte Haube bildet einen Umlenkraum 18 für Kühlmittel, das über das Kühlrohr 15 zugeführt wird und durch den Rohrboden 16 in darin einmündende Kühlrohre eintreten soll. Die Haube 17 kann gegebenenfalls mit einer Wärmeisolierung versehen sein, sofern an dieser Stelle eine Kühlung der umgebenden Katalysatorschüttung unerwünscht ist. Im oberen Bereich des Mantels 3 ist ein weiterer Rohrboden 19 zentrisch am Kühlrohr 15 befestigt. In ihm münden die vom Rohrboden 16 ausgehenden Rohrbündel 20, deren Lage innerhalb des Reaktors durch die gestrichelten Linien 21 angedeutet ist. In der Fig. 1 sind nur am Beginn und am Ende der gleichförmigen Wicklung die Rohrquerschnitte dargestellt. In diesem Bereich sind die Kühlrohre auf einem auf das Kühlrohr 15 aufgesetzten weiteren Kernrohr 22 aufgewickelt. Das Kernrohr 22 ist zur Vermeidung unerwünschter Bypass-Strömungen von Reaktionsgemisch gasdicht mit dem Kühlrohr 15 verbunden.

Die Kühlrohre weisen bei der Kühlung einer Methanisierungsreaktion mit unter Druck siedendem Wasser einen Durchmesser zwischen 8 und 25 mm, insbesondere zwischen 10 und 15 mm auf und sind in axialer und radialer Richtung jeweils um etwa das Doppelte des Rohrdurchmessers voneinander entfernt. Die Dimensionierung hängt im Einzelfall vom speziellen Einsatzgas, der Partikelgröße und Aktivität des Katalysators und von weiteren Verfahrensparametern ab.

Den auf das Kernrohr 22 gewickelten Bereich des Wärmetauschers, der eine gleichmäßige Kühlflächendichte aufweist, schließen sich oben und unten Übergangsbereiche mit Variabler Kühlflächendichte an. Dabei nimmt der Durchmesser des Wärmetauschers im wesentlichen vom Durchmesser des Reaktors auf den Durchmesser der Rohrböden 16 bzw. 19 ab. Die im Bereich des Kernrohrs 22 schraubenlinig geführten Rohre 20 werden dazu umgelenkt und münden schließlich in axialer Richtung in den Rohrböden.

Der obere Rohrboden 19 ist über eine Haube 23, die gegebenenfalls ebenso wie die untere Haube 17 eine Wärmeisolierung aufweisen kann, mit einer konzentrisch um das Kernrohr 15 angeordneten Kühlmittel-Abzugsleitung 24 verbunden. Die konzentrisch verlaufenden Leitungen 15 und 24 werden im Bereich der oberen Haube 1 umgelenkt und seitlich aus ihr herausgeführt. Das Rohr 24 geht dabei in das bereits erwähnte Rohr 9 über. Das Rohr 9 ist über einen Rohrstützen 25 an eine weitere Kühlmittel-Abzugsleitung anzuschließen, während der mit der Leitung 15 verbundene Rohrstützen 26 an eine Kühlmittel-Zuführungsleitung angegeschlossen werden kann.

Der Reaktor ist bis zur Linie 27 mit einer Katalysatorschüttung gefüllt. Oberhalb der Schüttung kann zur gleichmäßigen Beaufschlagung mit Reaktionsgemisch eine geeignete Anordnung zur Strömungsverteilung vorgesehen sein, was jedoch aus Gründen der Einfachheit in der Figur nicht dargestellt ist. Zur Befüllung des Reaktors mit Katalysator kann der Deckel 5 abgehoben werden.

Beim Betrieb des in der Fig. 1 dargestellten Reaktors durchströmt das Reaktionsgemisch zunächst eine ungekühlte Katalysatorzone, deren Länge durch die Höhe

der Befüllung (Linie 27) gegebenenfalls variiert werden kann. In der ungekühlten Reaktionszone stellt sich ein adiabatischer Reaktionsverlauf ein und es kommt zur raschen Ausbildung einer relativ hohen Temperatur. Nach Durchlaufen dieser Zone wird das Reaktionsgemisch zunächst einer relativ geringen Kühlung unterzogen, bis nach Eintritt in den Teil des Wärmetauschers, der auf das Kernrohr 22 aufgewickelt ist, eine gleichmäßige intensive Kühlung eintritt. Nach Verlassen dieses Bereiches durchströmt das Reaktionsgemisch zunächst wieder einen Bereich verminderter Kühlung und schließlich unterhalb des Rohrbodens 16 einen ungekühlten Bereich, so daß sich wieder eine adiabatische Reaktionsführung einstellt, bevor das Reaktionsgemisch nach Passieren der Siebvorrichtung 11 über den Rohrstützen 10 aus dem Reaktor abgezogen wird. Der sich bei einer Methanisierungsreaktion einstellende Temperaturverlauf ist qualitativ in der Fig. 2 dargestellt. Das Reaktionsgemisch tritt mit einer Eintrittstemperatur  $T_1$  bei 27 in die Katalysatorschüttung ein und wird infolge der fehlenden Kühlung nach einer sehr kurzen Reaktionsstrecke auf die hohe Adiabatentemperatur  $T_2$  aufgeheizt. Nach Durchlaufen einer ungekühlten Zone (a in Fig. 2) wird die Temperatur in der nachfolgenden, mit verminderter Kühlung betriebenen Katalysatorzone entsprechend der Kurve I in Fig. 2 auf Temperatur  $T_3$  absinken (b in Figur 2). Anschließend tritt das Reaktionsgemisch in den mit maximaler Kühlung betriebenen, auf das Kühlrohr 15 gewickelten Bereich und erfährt hier eine weitere Temperaturabsenkung bis auf den Wert  $T_4$ , bevor es im nachfolgenden Bereich verminderter Kühlung wieder geringfügig aufgeheizt und schließlich im ungekühlten Austrittsbereich der Katalysatorschüttung auf die Austrittstemperatur  $T_5$  angewärmt wird (Bereiche c-d bzw. d-e in Fig. 2).

In der Fig. 2 ist im Vergleich dazu durch die gestrichelte Linie II der Temperaturverlauf unter der Annahme, daß der gesamte Bereich zwischen den Rohrböden 19 und 16 mit maximaler Kühlung gekühlt wird, dargestellt. Die Temperatur fällt in diesem Fall relativ schnell auf den Wert  $T_4$ , der der isothermen Reaktionsführung entspricht, und die Umsetzung erfolgt mit entsprechend geringerer Reaktionsgeschwindigkeit. Bei gleicher Länge der Kühlzone kann dies bedeuten, daß zu wenig Reaktionsgemisch umgesetzt wird, oder daß bei Verwendung eines hochaktiven Katalysators im adiabatisch betriebenen Schlußabschnitt das Umsatzziel nicht erreicht werden kann bzw. dieser Katalysatorabschnitt irreversibel geschädigt wird.

Die Reaktionsführung gemäß dem Temperaturprofil der Kurve I erweist sich als besonders günstig, da die im Eintrittsbereich des Reaktors erreichte und nur langsam wieder abgebauten hohe Temperatur eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Da jedoch ein hoher Umsatz bei gleichgewichtsbestimmten Reaktionen wie beispielsweise der Methanisierung nur erzielt werden kann, wenn die Austrittstemperatur relativ niedrig ist, ist es zur Erreichung dieses Ziels erforderlich, eine relativ geringe Austrittstemperatur anzustreben. Die adiabatische Nachreaktion (Bereich d-e) scheint dieser Forderung zunächst entgegenzustehen, doch sie führt bei nicht vollständiger Abreaktion im Bereich b-c zu einer hohen Produktausbeute, da der nicht abreaktierte Anteil bei ansteigender Temperatur bis zum Erreichen des Gleichgewichts günstiger abreagieren kann als unter isothermen Bedingungen, d. h. unter isothermen Bedingungen bei niedrigerer Temperatur wäre eine höhere Verweilzeit und somit ein größeres Reaktor-

volumen erforderlich.

Anhand der Fig. 3 ist eine beobachtete Besonderheit bei der Methanisierung in qualitativer Form dargestellt. Aufgetragen ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $\tau$  in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur. Die normale Abhängigkeit gemäß der Arrheniuskurve ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur gemäß der Linie 1. Bei der Methanisierung an verschiedenen handelsüblichen Methanisierungskatalysatoren wurde jedoch gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Unterschreiten einer Temperatur, die je nach Katalysator-Trägermaterial-Kombination in der Größenordnung von etwa 250 bis 350°C liegt, stark abfällt. Das bedeutet, daß bei einer konventionellen, gleichmäßigen Abkühlung innerhalb einer Katalysatorzone nur eine geringe Methanausbeute erzielt werden kann. Für die Erreichung einer hohen Methanausbeute ist es deshalb üblicherweise erforderlich, mehrstufig zu arbeiten, d. h. einen zweiten Reaktor zur Erreichung einer hohen Methanausbeute nachzuschalten. Der Einsatz eines erfundungsgemäßen Reaktors erlaubt es dagegen, schon im einstufigen Betrieb sehr hohe Methanausbeuten zu erreichen.

Nachfolgend ist ein spezielles Ausführungsbeispiel angeführt, bei dem ein Einsatzgas, das aus 37,5% Wasserstoff (%-Angaben beziehen sich jeweils auf Volumen-%), 12,5% Kohlenmonoxid, 12,4% Kohlendioxid, 12,5% Methan, 0,1% Stickstoff und 25,0% Wasserdampf besteht und das bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 310°C bereitgestellt wird, und mit einer Raumgeschwindigkeit im Bereich zwischen 6000 und 10 000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Katalysator und Stunde durch die erste adiabatische Reaktionszone sowie mit einer Raumgeschwindigkeit zwischen 4000 und 8000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Katalysator und Stunde durch die gekühlten Zonen sowie eine nachgeschaltete adiabatisch betriebene Zone geführt wird. Der verwendete Reaktor entspricht dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel.

In der eintrittsseitigen adiabatischen Katalysatorzone erfolgt eine Temperaturerhöhung bis auf etwa 615°C, diese Temperatur wird bis zum Austritt aus der Zone gleichmäßiger Kühlung, die durch die auf das Kernrohr gewickelten Kühlohre gekennzeichnet ist, auf eine Temperatur von 320°C zurückgekühlt. Hier besteht das den Reaktor durchströmende Gasgemisch aus 16,3% Wasserstoff, 0,7% Kohlenmonoxid, 18,8% Kohlendioxid, 26,2% Methan, 0,1% Stickstoff und 37,9% Wasserdampf. Bis zum Austrittsende aus dem Reaktor erfolgt wieder eine Temperaturerhöhung, so daß das Reaktionsprodukt schließlich bei einer Temperatur von 410°C und unter einem Druck von 8,5 bar aus dem Reaktor austritt. Es enthält 8,9% Wasserstoff, 0,4% Kohlenmonoxid, 17,8% Kohlendioxid, 29,4% Methan, 0,1% Stickstoff und 43,4% Wasserdampf. Nach der üblichen Abkühlung und Abtrennung von Kohlendioxid und Wasserdampf liegt schließlich ein Produktgas vor, das 22,7% Wasserstoff, 1% Kohlenmonoxid, 1% Kohlendioxid, 75% Methan und 0,3% Stickstoff enthält.

Würde zum Vergleich das aus der Zone gleichmäßiger Kühlung austretende Gas direkt als Produktgas herangezogen, so ergäbe sich nach der Abkühlung, Abtrennung von Kohlendioxid und Wasser ein Produktgas, das 37,3% Wasserstoff, 1,6% Kohlenmonoxid, 0,9% Kohlendioxid, 0,2% Stickstoff und lediglich 60% Methan enthielte.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung exothermer, katalytisch beschleunigter Reaktionen, insbesondere zur Methanisierung eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegases in einem Reaktor mit einer Katalysatorschüttung, die durch indirekten Wärmetausch mit einem im Kreuzgegenstrom durch die Katalysatorschüttung geführten Kühlmittel gekühlt wird, wobei ein einziger Wärmeaustauscher vorgesehen und die Kühlflächendichte über die Reaktionsstrecke variiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung im Eintrittsbereich des Reaktors durch Wärmetausch bei zunehmender Kühlflächendichte gekühlt wird, daß eine weitere Kühlung der Katalysatorschüttung im nachfolgenden Bereich, in dem ein Maximalwert der Kühlflächendichte erreicht wird, erfolgt, daß man die Katalysatorschüttung im Austrittsbereich des Reaktors durch Wärmetausch bei abnehmender Kühlflächendichte kühlt und daß der gekühlten Zone im Austrittsbereich des Reaktors eine ungekühlte, adiabatisch betriebene Katalysatorzone nachfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich zunehmender Kühlflächendichte zwischen 5 und 50%, vorzugsweise zwischen 10 und 20% der Länge der gekühlten Katalysatorschüttung liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich abnehmender Kühlflächendichte zwischen 5 und 30%, vorzugsweise 10 und 20% der Länge der gekühlten Katalysatorschüttung liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zone mit zunehmender Kühlflächendichte im Eintrittsbereich des Reaktors eine ungekühlte, adiabatisch betriebene Katalysatorzone vorausgeht.
5. Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 4 mit einem im wesentlichen vertikal angeordneten Reaktorgehäuse, das eine in axialer Richtung von einem Reaktionsgemisch zu durchströmende Katalysatorschüttung enthält, in der ein einziger axial ausgerichteter, gewickelter Rohrbündel-Wärmetauscher eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrbündel-Wärmetauscher zumindest in seinem mittleren Bereich durch gleichförmige Anordnung der Wicklung der Wärmetauscherrohre eine maximale konstante Kühlflächendichte aufweist und dessen in den Eintrittsbereich des Reaktors reichendes Ende zu diesem Ende hin eine abnehmende Kühlflächendichte aufweist, wozu die Wärmetauscherrohre mit zunehmender Wicklungs-Steighöhe in diesem Bereich der Katalysatorschüttung angeordnet sind, und daß das dem Austrittsbereich des Reaktors zugewendete Ende des Wärmetauschers eine abnehmende Kühlflächendichte aufweist, wozu die Wärmetauscherrohre mit zunehmender Wicklungs-Steighöhe in diesen Bereich der Katalysatorschüttung angebracht sind, und daß die Katalysatorschüttung im Austrittsbereich über das Ende des Wärmetauschers hinausragt.
6. Reaktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich konstanter Kühlflächendichte zwischen 40 und 95%, vorzugsweise zwischen 60 und 85% der Länge des Wärmetauschers ausmacht.

7. Reaktor nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher ein Kernrohr aufweist, dessen unteres Ende über eine gegen die Katalysatorschüttung geschlossene Umlenk-  
kammer mit einem ersten Rohrboden, in den die 5  
Wärmetauscherrohre münden, und in dessen oberem Bereich ein zweiter Rohrboden, in den die Wärmetauscherrohre münden, angeordnet ist, sowie mit einer ins Kernrohr führenden Kühlmittelzuführungsleitung sowie einer vom zweiten Rohrboden wegführenden Kühlmittelabzugsleitung.

8. Reaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrböden einen geringeren Durchmesser aufweisen als der Rohrbündelwärmetauscher und daß die Wärmetauscherrohre mit im wesentlichen axialer Ausrichtung in die Rohrböden einmünden.

9. Reaktor nach Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung im Eintrittsbereich über das Ende des Wärmetauschers hinaus- 15 20  
ragt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

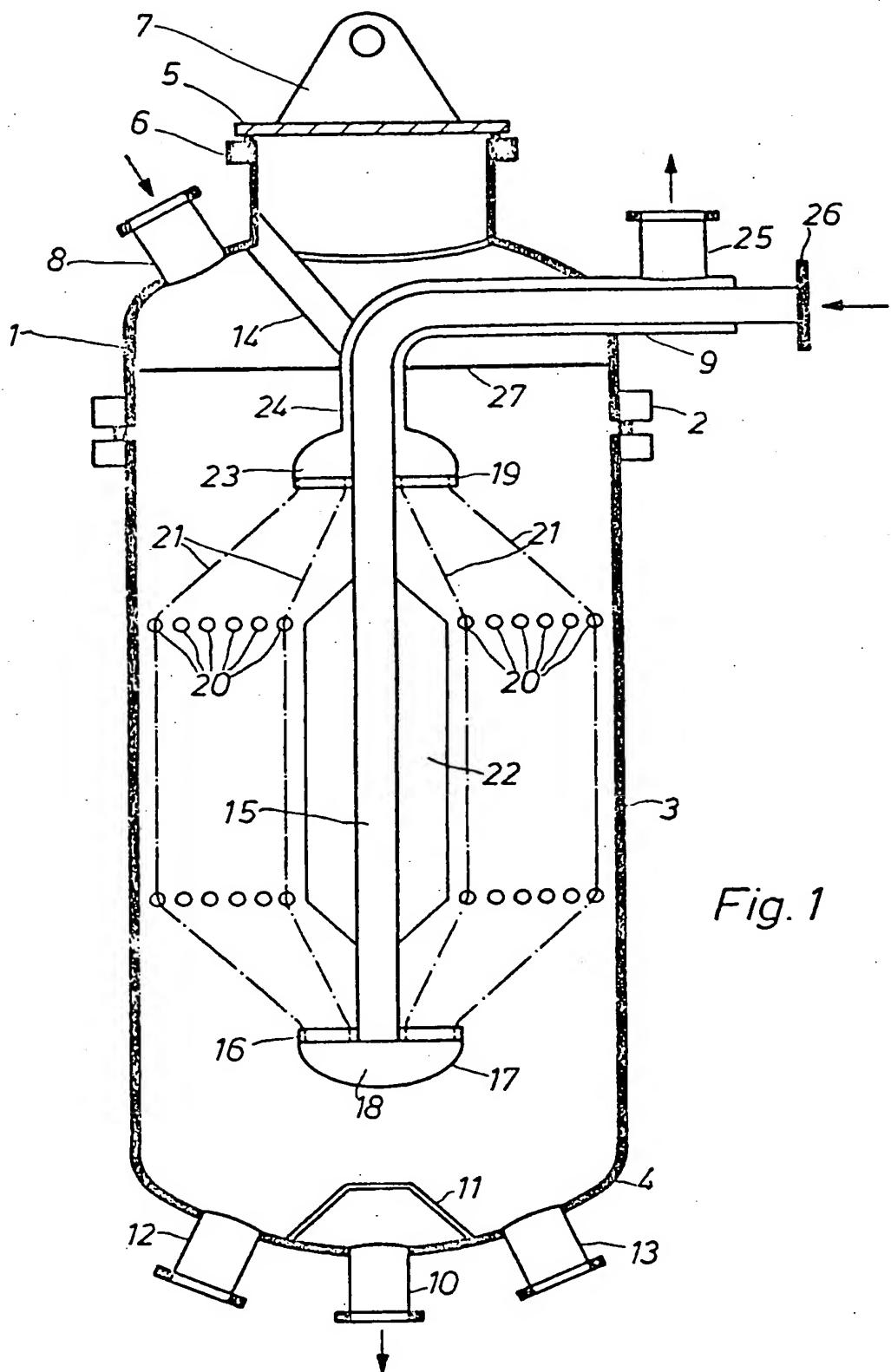


Fig. 1

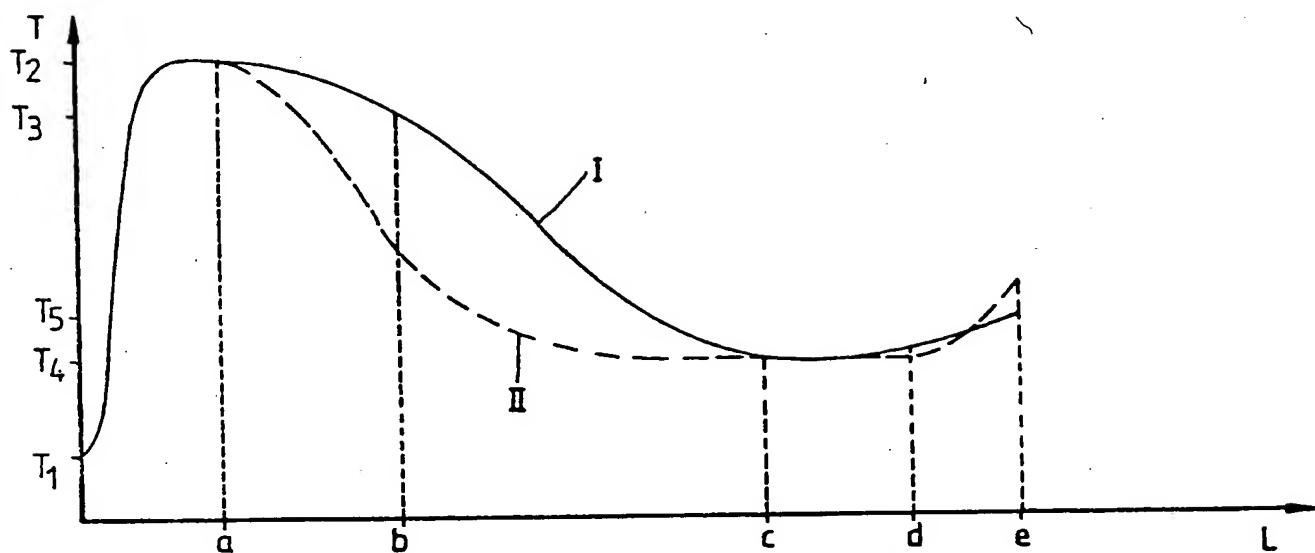


Fig. 2

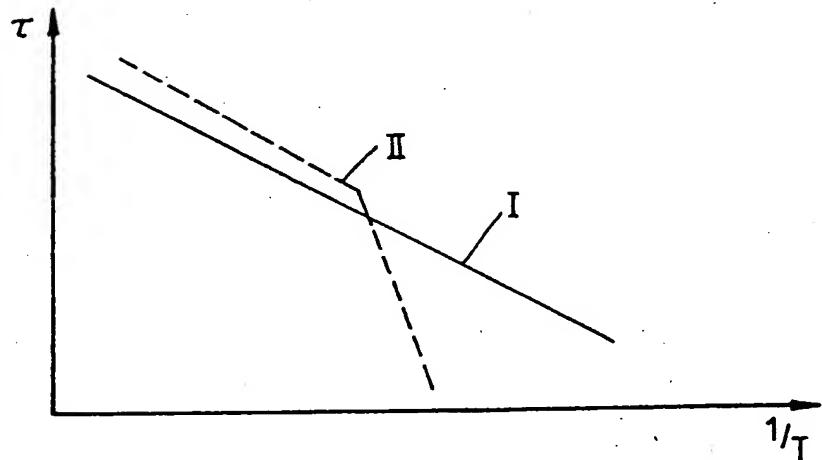


Fig. 3